

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-280755

(43)Date of publication of application : 05.12.1987

(51)Int.Cl. G03G 9/08

(21)Application number : 61-123254

(71)Applicant : FUJI XEROX CO LTD

(22)Date of filing : 30.05.1986

(72)Inventor : HASHIMOTO TAKESHI

MARUTA MASAYUKI

YAMAMOTO YASUO

OGI KENJI

SOYAMA HIDEHIKO

(54) COLOR TONER

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain superior color reproducibility comparable with high-quality prints by coating a pigment with a polyester resin higher in molecular weight, and then, dispersing the coated pigment into another polyester resin lower in molecular weight.

CONSTITUTION: After the pigment has been surface treated with the polyester resin (A), it is diluted with the polyester resin (B) lower in molecular weight than (A) to obtain the toner. As the colorant, a pigment belonging to C.I. Pigment Red 57:1, C.I. Pigment Blue 15:3, or C.I. Pigment Yellow 12 is used, this pigment is added to the toner diluted with the polyester (B), preferably, in an amount of 1W20wt%, thus permitting a developer to be enhanced in stability at the time of repeated uses, and extremely good color reproducibility to be obtained.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-280755

⑬ Int. Cl.⁴
G 03 G 9/08

識別記号

庁内整理番号
7381~2H

⑭ 公開 昭和62年(1987)12月5日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全13頁)

⑮ 発明の名称 カラートナー

⑯ 特 願 昭61-123254

⑰ 出 願 昭61(1986)5月30日

⑱ 発 明 者 橋 本 健 南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社竹松事業
所内⑲ 発 明 者 丸 田 将 幸 南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社竹松事業
所内⑳ 発 明 者 山 本 保 夫 南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社竹松事業
所内㉑ 出 願 人 富士ゼロックス株式会 東京都港区赤坂3丁目3番5号
社㉒ 代 理 人 弁理士 渡 部 剛
最終頁に続く

明細書

(5) 顔料として、C. I. ピグメント レッド
トナー 57:1を用いる特許請求の範囲第1項
に記載のマゼンタトナー。

1. 発明の名称

カラートナー

2. 特許請求の範囲

(1) ポリエステル樹脂中に、該ポリエステル樹
脂よりも高い分子量を有するポリエステル樹脂で
被覆した顔料を分散してなることを特徴とするカ
ラートナー。(2) 顔料がプロセス顔料であることを特徴とす
る特許請求の範囲第1項に記載のカラートナー。(3) 顔料として、C. I. ピグメント イエロ
ー 12 を用いる特許請求の範囲第1項に記載
のイエロートナー。(4) 顔料として、C. I. ピグメント ブルー
15:3を用いる特許請求の範囲第1項に記載
のシアントナー。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、電子写真法、静電記録法等、電氣的
潜像やその他電気信号を可視画像化する為に用い
られるカラートナーに関し、カラー印刷画像と、
同等の画像を形成し、かつ経時安定性に優れたカ
ラートナーに関する。

従来の技術

カラー現像方法は、減色彩色方法等の3色合成
方式を基幹とし、米国特許第2962374号明
細書中に記載される様に、少なくとも3枚の静電
潜像を形成後、異なる少なくとも3色のトナーに
よって現像し、複写紙上で合成する方法が、一般
的である。この場合、使用するトナーに要求される性能は、
黒色画像を得る場合に比べ低いものとなる。即

特開昭62-280755(2)

ち、トナーとしては、衝撃や湿度等の外的要因に対する機械的電気的安定性に加え、適正な色彩の発現及び維持が必要である。

着色剤として染料を用いるものとしては、例えば、特開昭57-130043号公報、同57-130044号公報に記載のものもあげられ、また、顔料を用いるものとしては、特開昭49-46951号公報及び特開昭52-17023号公報に記載のものもあげられる。

発明が解決しようとする問題点

しかしながら、上記の様なカラー画像用トナーに用いられる着色剤として、好ましい色相、透明性を示し、かつ良好な帯電性及び連続使用に於ける耐久性を満足するものは得られていないのが現状である。

例えば、着色剤として、染料を用いたものは、得られる画像は、透明性に優れ、鮮明である。しかし画像は、耐久性に問題があり、また、染料を用いたトナー粒子を、電子写真装置内で用いる場合、二成分現像法に於いては、キャリア粒子に、

また、一成分現像法に於いても、帯電部材に染料が付着することにより、望ましい帯電量が得られなくなるとともに、各サブシステム部材や感光体にフィルミングする傾向が顕著であり、画像形成の経時安定性上問題が多い。

一方、着色剤として、顔料を用いたトナーにより得られる複写画像は、耐光性に優れているが、一方、顔料は、染料に比べ、トナー結着樹脂中に分散し難く、顔料凝集体を作り易い。この様な顔料凝集体は、電子写真により得られる画像の透明性に悪影響を与えるだけではなく、顔料凝集体と樹脂界面は、機械的強度が弱い為、顔料凝集体は、製造時にトナー表面に出現し易い。従って、カラートナー中に顔料凝集体が存在する場合、繰り返し、使用するうちに、これら顔料凝集体が、キャリア粒子もしくは、帯電部材に付着することにより、望ましい帯電量が得られなくなる。

また、一般に着色剤として用いる染料、顔料は、トナーの帯電性に、大きな影響を及ぼす。従って、カラートナーに於けるトナー帯電性の制御は、黒

トナー以上に困難なものとなっている。

紙、フィルム等の上にトナーが定着された後、良好な画質、色再現性を達成するには、トナー中の色材の種類、濃度、分散状態等の外に、結着樹脂の影響が大きい。

すなわち、トナーは、定着時に印加される、熱、圧力、溶剤等のエネルギーにより黒トナー以上に良好に流動し、紙、フィルム等の被定着材と密着し、かつ、同色及び異色トナーどうしが良好に接触定着されないと、良好な色再現が期待しえない。この時過度にトナーが横方向へ流動拡張すると、当然画像が太り、解像性等画質劣化の要因となるので、この点の注意も重要である。

この様な要求のため、カラートナー用の結着樹脂としては、比較的分子量の低い、及び／又はガラス転移温度(T_g)の低い樹脂が使用される場合が多い。結着樹脂の透明性が要求されるのは、勿論である。

当然のことながら、低分子量及び／又は低 T_g 樹脂を結着樹脂として用いた場合、前述の染料、

顔料等、色材のブリード、脱落などに起因する各種トラブルが、より一層増幅されることとなる。即ち、初期的に良好な画質、色再現性が得られたとしても、繰り返し使用時の経時安定性が非常に大きな問題となる。又、この問題は、温度、湿度などの環境変化によって、いっそう促進される。

この様に、従来、初期画質、安定性共に満足のいくカラー現像剤は、得られていないのが現状である。

本発明の目的は、高品質印刷並の優れた色彩再現性を有するカラートナーを提供することにある、したがって、帯電、現像、転写性等の改善、ならびに、経時安定性、環境安定性の改善、更には、色材分散性、発色性の改善されたカラートナーを提供することにある。

問題点を解決するための手段

カラー現像剤において、直径100 μm 前後、比重8前後の炭粉やニッケル粉がキャリア粒子として用いられた場合の機械的衝撃力を見積もると、キャリア粒子によってトナー粒子に印加される衝

特開昭62-280755(3)

堅力は、一般に100kg/cm²から、せいぜい200kg/cm²以下と考えられる。

一方、トナー粒子の力学的強度は、通常、圧縮降伏値が200kg/cm²以上と実験的に確認されている。即ち、平均的には、キャリア粒子によって、トナーが過粉碎されたり、トナー粒子がキャリア粒子に粘着、固着する可能性はないわけである。しかしながら、現実には応力集中やホットスポット、或いは更に磁力、静電力の作用によって、トナー粒子の弱い部分、欠陥部分が、粉碎されたり、キャリア粒子表面に固着し、現像剤が劣化すると考えられる。

従って、カラー現像剤の繰り返し使用時の安定性を向上するためには、トナー粒子の弱い部分、欠陥部分を減少し、応力集中やホットスポットによる現像剤の劣化を防止すればよいことになる。この点に関して、本発明者等が鋭意なる研究を行った結果、顔料をポリエステル樹脂で処理した後に、処理に用いたものよりも分子量の低いポリエステル樹脂を用い、希釈し製造したトナーを用い

ると、未処理の顔料を含むトナーを用いた場合に比べ、現像剤の繰り返し使用時の安定性が向上し、しかも極めて良好な色再現性が得られる事が判明した。

したがって、本発明の目的は、顔料を、ポリエステル樹脂を用い表面処理した後、このポリエステル樹脂より分子量の低いポリエステル樹脂で希釈してトナーを得ることにより達成される。(以下、前者のポリエステル樹脂を区別して表現する場合、前者を「ポリエステルA」、後者を「ポリエステルB」という。)

又、本発明により得られたトナーを、電子顕微鏡により観察し、顔料の分散状態を観察したところ、従来のトナーに比べ、顔料の分散単位は小さく、0.05~0.2μmの一次粒子として均一に分散しているのが判った。

次に本発明のカラートナーの組成に就いて説明する。

本発明のカラートナーにおいては、着色剤成分として、C. I. ピグメント レッド 57:1、

C. I. ピグメント ブルー 15:3又は、C. I. ピグメント イエロー 12 に属する顔料を用い、これらの顔料をポリエステルBで希釈後のトナー中に、1~20重量%含有させるのが好ましい。ここで用いられる上記の顔料は、他の有機あるいは無機顔料もしくは染料に比べ、画像再現時の単一色としての発色性、及び他色のカラートナーとの混色性に極めて優れると共に、耐光性、安全性の点でも問題が生じることはないのて有利に用いられる。

前記の顔料のうち、C. I. ピグメント レッド 57:1としては、スイメイ カーミン(山水色素)、アリリアント カーミン 6B D(三陽色素)、アリリアント カーミン T6B-R(住化カラー)、スミカプリント カーミン 6B C(住友化学)、セイカファースト カーミン 6B 1476 T-7(大日精化)、№800 カーミン 6B(東京色材)、リオノール レッド 6B 4201(東洋インキ)、カーミン 6B-100(日本ピグメント)、アリリアント カ

ーミン 6B(野間化学)、フジ カーミン 6B(富士色素)、レジノ カーミン 6B(レジノカラー)があげられる。

また、C. I. ピグメント ブルー 15:3としては、リオノール ブルー FG-7350(東洋インキ)、シアニン ブルー SSK(日本ピグメント)、レジノ ブルー KP-25(レジノカラー)、シアニン ブルー KRO(三陽色素)、スミカプリント シアニン ブルー GN-O(住友化学)、シアニン ブルー 4938(大日精化)、ファストゲン ブルー TGR(大日本インキ)、ヘリオゲン ブルー 7080(BASE)、インガタイト ブルー GL SM(CIBAGEIGY)、ホスタベルム ブルー B2 G(HOCHST)、モナストラル ブルー BG(ICI)があげられる。

さらに、C. I. ピグメント イエロー 12としては、ジスアゾ イエロー L3G-G(住化カラー)、スミカプリント イエロー ST-O(住友化学)、№205Nジスアゾ イエロー

特開昭62-280755(4)

・GR(大同化学)、セイカ ファスト イエロー 2300(大日精化)、シムラ ファスト イエロー GFコンク(大日本インキ化学)、リオノール イエロー GR(東洋インキ)、ジスアソ イエロー GR(日本ビグメント)、ベンジジン イエロー 1316(野間化学)、レジノ イエロー GGS(レツノカラー)、イエロー 152(有本化学)、スイメイ イエロー A(山水色業)、ビグメント イエロー GRT(三陽色業)があげられる。

トナー中の顔料濃度は、トナー結着樹脂、顔料等のトナー構成材料の比重、トナー粒子の粒度分布等に依存し、更には、現像トナー量、トナー粒子層厚の影響も受けるので、一概に決定しがたいが、現像トナー粒子の層厚がほぼ一層が二層程度に制御されたとして、例えば、平均粒度 d_{50} が約 $10\mu m$ のトナーの場合、顔料の含有量は、2重量%から8重量%程度が好ましい範囲となる。トナーの平均粒度がより大きな場合は、当然、顔料濃度はより低く、逆にトナーの平均粒度が小さい

場合は、顔料濃度は、より高く調整される。

なお、色調補正等の目的で、他の顔料や染料を併用する場合、それらは、トナー中、5重量%以下の濃度で添加するのが望ましい。

トナーの粒度は、 $d_{50}=1\mu m$ 程度の微粒トナーから、 $d_{50}>30\mu m$ の粗粒トナーまで基本的には、現像可能であるが、解像性、発色性等の画質上の観点及び、トナー粒子の取扱い性、定着性等の画像形成システム適性の観点から、トナーの平均粒度 d_{50} は、約 $5\mu m$ から、約 $20\mu m$ 程度の粒子を採用するのが望ましい。又、粒度分布を d_{90}/d_{10} で表示するなら、粒度分布は、 d_{90}/d_{10} で5.0以下、好ましくは3.0以下のトナーを使用するのが望ましい。なおここで用いた粒度は、重量平均径に基づくもので、累積重量分布が50%になる粒度を平均粒度 d_{50} で表わす。また粒度分布は、累積重量分布が90%、10%の粒度の比 d_{90}/d_{10} で表現したものである。これら粒度分布の測定は、例えばマイクロトラック法で行うことが出来る。

本発明に於いて顔料をポリエステル樹脂で処理するには、公知の方法がすべて使用可能である。例えば、通常、顔料のマスタバッチの製造に用いられる二本ロール、三本ロール、ニーダー、パンナリーミキサー、エクストルuder、コンティニュアス ミキサー、等を用いた溶融混練法が使用可能である。また、顔料の表面処理によく用いられているフラッシング法及びメットフラッシング法も適用出来る。

結着樹脂への顔料の分散を助ける目的で、各種溶剤を用い、ボールミル、ニーダー、高速攪拌機等により、処理した後、溶剤を除去する方法を用いてもよい。

また、樹脂と顔料をエマルジョン状態でミキシング処理したり、顔料を共存させた状態で、結着樹脂の重合、縮合を行うことにより、処理を行ってもよい。

本発明の目的を達成するためには、前記顔料の表面の少なくとも一部が、ポリエステル樹脂により、おおわれていれば十分ではあるが、処理を強

固にする目的で、顔料表面の官能基と、ポリエステル樹脂とを水素結合、イオン結合、或いは共有結合により化学的に結合させてもよい。

なお、顔料をポリエステル樹脂で処理する際の顔料とポリエステル樹脂の比率は、処理に用いる樹脂の物性により、その最適範囲が異なるが、希釈後に望まれる顔料濃度を考慮した上で、希釈により顔料濃度が少なくとも $1/2$ 以下になる様に、その比率を決定するのが望ましい。

本発明に於いて、顔料表面の処理ならびに、希釈に用いるポリエステル樹脂としては、公知のものがすべて使用可能である。

例えば、ポリエステル樹脂を構成する酸成分としては、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸及びその誘導体、アジピン酸、ピメリン酸、コハク酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカメチレンジカルボン酸、フマル酸等の脂肪族ジカルボン酸及びその誘導体等があげられる。また、アルコール成分としては、エチレングリコール、プロピ

特開昭62-280755(5)

レングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール等の脂肪族ジオール及びその誘導体、ビスフェノールAのエチレンオキサイド又はプロピレンオキサイド付加物等があげられる。また、本発明においては、酸成分として、トリメリット酸、ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸等のポリカルボン酸を用いるか、アルコール成分として、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリストリオール等のポリオールを用いるか、又は両者を同時の用い、モノマー成分を縮合重合させることによって得られた部分架橋ポリエステル樹脂を用いることができる。なお、不飽和ポリエステルの場合は、スチレン等のビニル系単量体、重合体を用いて架橋ポリエステル樹脂として用いてもよい。更に、酸成分またはアルコール成分またはその両者に、官能基を導入する事によって得られる分岐ポリエステルを用いる事ができる。就中、ビスフェノー

ル誘導体をベースにした芳香族ポリエステルが都合よく用いられる。

なお、結着樹脂について、その透明性の良好なことが、強く要求されるのは、良好なカラー再現上、自明のことである。

これら、ポリエステル樹脂としては、トナーのブロッキングあるいはフィルミングを防止するために、ガラス転移温度約50℃以上のものを用いるのが望ましい。但し、ガラス転移温度が高過ぎると、定着性、カラー発色性が劣悪化するもので、特にポリエステルBの場合は、ガラス転移点50～70℃程度に制御するのが望ましい。

又、分子量が高過ぎると、使用時にトナーが過粉碎されたり、フィルミングしたりして、現像剤劣化の原因になる。一方、分子量が高過ぎると定着性、カラー発色、混色性が低下する。

本発明におけるポリエステル樹脂は、ゲルパーミエーション法(GPC)で測定したポリスチレン換算の分子量が、次の場合に定着性、カラー発色性を損なうことなく、現像剤の安定性を十分保

証しうる。すなわち、ポリエステルAの場合、数平均分子量が約2000以上、好ましくは、約3000以上、重量平均分子量が約10000以上、より好ましくは、約30000以上であり、又、ポリエステルBの場合は、数平均分子量が約5000以下、より好ましくは、約1000以上から約3500程度である。又、ポリエステルBの重量平均分子量は、トナーの現像法、定着法等により異なるため、特に限定されるものではないが概ね10万以下であり、特に4万以下の場合、低濃で良好なカラー再現定着画像を得られるので好ましい。

ポリエステルA及びB共に、必ずしも線状ポリエステルである必要はなく、分岐もしくは架橋ポリエステルであってもよい。非線状ポリエステルの場合、テトラヒドロフラン、クロロホルム等の溶剤可溶部分のGPC測定による数平均分子量値が、見かけ上前記の規定範囲内のものを用いればよい。

前記の如く、本発明においては、ポリエステル

Aの分子量をポリエステルBの分子量よりも、大きく設定することが必要であり、この様に設定してはじめて現像剤の帯電性や、経時安定性、環境安定性等の改善効果が顕著となる。

又、ポリエステル樹脂は、通常、分子鎖末端等に-COOH基及び-OH基を有する。そのため、比較的負帯電性が強く、もっぱら負帯電トナー用に用いられる。前記、極性官能基は、帯電性等のトナーの電気特性に大きな影響を及ぼすだけでなく、顔料とバインダー樹脂の相互作用、分散状態、或いはトナーの定着性等にも影響を及ぼす。したがって、ポリエステルAの酸価は約5以上、ポリエステルBの酸価は約5～30程度に設定するのが望ましい。また、ポリエステル樹脂を正帯電性トナーとして用いる場合には、-COOH基をブロックしたり、置換したりして酸価を5以下にするのが望ましいが、少なくとも負帯電性トナーとして用いる場合、適度の-COOHあるいは-OH基は前述の各種トナー物性制御に対して、利点が多い。しかしながら、極性基濃度が高くな

特開昭62-280755 (B)

り過ぎると、湿度依存性が強くなったり、水素結合が強くなり過ぎ、むしろ2次障害が起りやすく、また、帯電性もかえって低下してしまう。そこで、特にポリエステルBは、酸価が約5乃至30に設定することが望まれる。ポリエステルBの成分として、2種以上のポリエステルを用いる場合は、1種が酸価30を超えてもポリエステルB成分全体で酸価が約5〜30であれば、とくに支障はない。

又、結着樹脂成分として、ポリエステルA及びポリエステルBのほかに、必要に応じて、スチレン系、アクリル系等のビニル系単独及び共重合体、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂、フェノール系樹脂、石油樹脂及び水素石油樹脂、シリコン系樹脂、ポリカーボネート、アルキッド樹脂、ウレタン樹脂及びウレタン系化合物、フッ素系樹脂、エチレン系樹脂及びワックス、プロピレン系樹脂及びワックス類、パラフィンワックス、エステルワックス等を適宜添加して用いてもよい。但し、これらのものを用いる場合、ポリエステル樹脂は、

結着樹脂成分全体の約70%以上、好ましくは、約80%以上であることが望ましい。

又、ポリエステルAとポリエステルBの比率については、全結着ポリエステル樹脂中、ポリエステルBが約30%以上、好ましくは、約70%以上となる様調整するのが望ましい。

トナーの帯電制御は、結着樹脂、顔料自体で行ってもよいが、必要に応じて色再現上問題の生じない帯電制御剤を併用してもよい。負帯電性制御剤の場合は、合金染料等の金属キレート類、酸性もしくは電子吸引性の有機物質を用いることが出来る。

また、正帯電性制御剤の場合は、四級アンモニウム塩、その他塩基性錯体供与性の有機物質等を用いる事が出来るが、その場合は、結着樹脂であるポリエステル樹脂の末端カルボキシル基を処理してから用いる方が好ましい。

これら帯電制御剤は、トナー結着樹脂中に混合添加して用いても、トナー粒子表面に付着させた形で用いてもよい。また、顔料のトナー帯電性へ

の影響を除去する目的で、これらの帯電制御剤を顔料の処理時に添加して用いることもできる。

更に、上記帯電制御剤の他、固体電解質、高分子電解質、電荷移動錯体、酸化スズ、シリカ、アルミナ、酸化チタン等の金属氧化物等、或いは導電性体、磁性体等を添加し、トナーの電気的性質を制御することもできる。

このほか、トナー中には、体質顔料、繊維状物質の様な補強充填剤、熱特性、力学特性調整剤、防腐剤、酸化防止剤、消臭剤、発泡剤、離型剤、粘着剤、等を必要に応じて添加することができる。

更に、トナー粒子表面に、トナーの粉体流動性あるいは帯電性を改善したり、感光体やキャリア粒子表面へのトナーのフィルミングを防止したり、或いは更に、感光体上の残留トナーのクリーニング性を向上させること等を目的として、各種外添剤を付着又は固着させることができる。

これら外添剤としては、ステアリン酸等の長鎖脂肪酸及びそのエステル、アミド、金属塩、更には酸化スズ、フッ化黒鉛、炭化ケイ素、窒化ホウ

素、シリカ、酸化アルミニウム、二酸化チタン、酸化亜鉛等の微粉末、フッ素系樹脂、アクリル系樹脂などの微粉末、多環芳香化合物、ワックス状物質、架橋又は非架橋樹脂微粉末等を用いることができる。臨界面張力30dyne/cm以下の低表面エネルギーを有するか、摩擦係数が0.1以下の平滑な表面を有する固体微粒子或いは非粘着性、若干の研磨性を有する微粒子は、流動性改善、フィルミング防止のためには、特に望ましい。

本発明のカラートナーを用いて、電気的潜像、その他の電気的信号を可視画像化する方法としては、公知の現像法がすべて適用可能であり、通常 of 二成分現像法、マイクロトニング法等に加え、キャリアを用いない一成分現像法も適用できる。

本発明の作用の詳細な機構は必ずしも明確ではないが、電子顕微鏡での観察結果から考察すると、顔料表面を樹脂で処理する事により、顔料と結着樹脂の密着が改善されたために、顔料が均一に分散し、かつ、顔料と樹脂の界面の機械的強度が増し、顔料が結着樹脂から脱落しなくなったことに

特開昭62-280755(7)

あると考えられる。また、顔料表面が希釈に用いる樹脂よりも分子量の高い樹脂で被覆されている事により、トナー製造過程中の粉砕時には、トナー中の希釈に用いた分子量の低い樹脂の部分が粉砕界面となるために、顔料がトナー表面に露出し粗くなるものと考えられる。

実施例

以下、本発明を実施例によって説明するが、本発明は勿論、これら実施例のみに限定されるものではない。なお、実施例中、部と表示したものは、特にことわりのない限り、重量部を意味する。

実施例 1

ポリエステル① 75部

(Tg=63℃、数平均分子量=3,800、

重量平均分子量=85,000、酸価=25)

顔料(リオノール レッド 68 4201) 25部

上記組成よりなる混合物を、攪拌機により、150℃で加熱し、溶解させた後、冷却しながら、混合した。その後、2本ロールを通し、ペレット状に成形した。

電荷分布も狭く、高温高湿から低温低湿までの条件下で、電荷分布の変動も小さかった。この現像剤を用いFX-2300[®]複写機改造機で画像形成したところ、透明性、発色性に優れた良質なマゼンタ色の鮮明画像が得られた。更に10000枚の連続複写でも、画質の変化はほとんど見られなかった。

実施例 2

ポリエステル③ 75部

(Tg=68℃、部分架橋ポリエステル

溶剤可溶分の数平均分子量=5,400、

重量平均分子量=85,000、酸価=12)

顔料(スミカプリント カーミン 6BC) 25部

上記組成物を、メルトフラッシング処理し、ペレットとした。このペレットを用い、実施例1と同様にポリエステル②で希釈したトナー化し、テストを実施した所、現像剤中のトナーのフローオフ帯電量は、-18μC/gであり、電荷分布も狭く、良質なマゼンタ色の鮮明な画像が得られた。

次いで、下記の組成、すなわち、

ポリエステル② 80部

(Tg=55℃、数平均分子量=2,400、

重量平均分子量=7,200、酸価=18)

上記ペレット 20部

よりなる混合物を、攪拌機で、よく混合した後、カッターミルで粗粉砕し、更に、ジェット気流を用いた微粉砕機を用いて粉砕した。

得られた粉砕物を風力分級機を用い分級し、平均粒径d50=12μmの微粉体を得た。更にシリカ微粉末(アエロジル R-972)を微粉体に対して0.8重量%混合して、マゼンタトナーを得た。

フエライトにメチルメタクリレート/スチレン/2-ビニルピリジン3元共重合体及びシリコン/メチルメタクリレートグラフト共重合体を液覆したキャリア100部に対し、上記トナー3部を混合し、現像剤を得た。

この現像剤中のトナーのフローオフ帯電量を測定したところ、-20μC/gであった。また、

又、10000枚の連続複写でも、画質の変化はほとんど見られなかった。また、更に、高温高湿下でも、同様の結果が得られた。

実施例 3

ポリエステル① 90部

顔料(リオノール レッド 68 4201) 10部

また希釈の比率を

ポリエステル② 75部

ペレット 25部

とすることを除き、実施例1と同様な操作を実施したところ、得られた現像剤中のトナーのフローオフ帯電量は、-17μC/gであり、実施例1におけると同様に良質な鮮明画像が得られた。また、10000枚の連続複写でも、画質の変化は見られなかった。また、更に、高温高湿下でも、同様の結果が得られた。

実施例 4

実施例2のマゼンタトナーに、パーフロロシラン処理シリカ微粉末を1.0重量部添加し、トナーを得た。このトナーを用い、変性シリコン系樹

特開昭62-280755(8)

脂を帯電ブレードとする一成分現像機を装着した
FX-2300[®]複写機改造機で画像形成したと
ころ、実施例2におけると同様に良質なマゼンタ
色画像が得られた。また、10000枚の連続複
写でも、画質の変化はほとんど見られなかった。
更に、高温高湿下でも、同様の結果が得られた。

実施例5

実施例2において、希釈に用いるポリエステル
を、ポリエステル④(Tg=67℃、数平均分子量=
2,300、重量平均分子量=6,600、酸価=17)に代え
てマゼンタトナーを製造し、テストを実施したと
ころ、現像剤中のトナーのフローオフ帯電量は、
-19μC/gであり、良質な鮮明画像が得られ
た。また、10000枚の連続複写でも、画質の
変化は見られなかった。また、更に、高温高湿下
でも、同様の結果が得られた。

実施例6

実施例3において、希釈に用いるポリエステル
を、ポリエステル③30部、ポリエステル②70
部からなる混合ポリエステルに替えてマゼンタト

ナーを製造し、テストを実施したところ、現像剤
中のトナーのフローオフ帯電量は、-21μC/
gであり、やはり、良質な鮮明画像が得られた。
また、10000枚の連続複写でも、画質の変化
は見られなかった。また、更に、高温高湿下でも、
同様の結果が得られた。

実施例7

実施例1において、希釈に用いるポリエステル
を、ポリエステル⑤(Tg=62℃、数平均分子量=
4,200、重量平均分子量=27,000、酸価=13)に代
え、処理された原料を実施例1と同様に、ポリエ
ステル②で希釈し、トナーを製造した。このトナ
ーについて実施例1におけると同様にテストを実
施したところ、現像剤中のトナーのフローオフ帯
電量は、-19μC/gであり、同様な鮮明画像
が得られた。また、10000枚の連続複写でも、
画質の変化は見られなかった。また、更に、高温
高湿下でも、同様の結果が得られた。

比較例1A~1E

比較例1A

ポリエステル① 95部
原料(リオノール レッド 68 4201) 5部
比較例1B

ポリエステル② 95部
原料(リオノール レッド 68 4201) 5部
比較例1C

ポリエステル③ 95部
原料(リオノール レッド 68 4201) 5部
比較例1D

ポリエステル④ 95部
原料(リオノール レッド 68 4201) 5部
比較例1E

ポリエステル⑤ 95部
原料(リオノール レッド 68 4201) 5部

上記組成の混合物を、混練機で同時に混合して、
マゼンタトナーを得た。

比較例2

ポリエステル① 15部
ポリエステル② 80部
原料(リオノール レッド 68 4201) 5部

上記組成の混合物を、混練機で同時に混合して、
マゼンタトナーを得た。

比較例3

実施例1において、ポリエステル①の代わりにポ
リエステル②を、又ポリエステル②の代わりにポ
リエステル①を用いる部を除き、実施例1と同様
に処理してトナーを得た。

実施例1のトナー、上記、比較例1~3のトナ
ーについて、テストを行った結果を、第1表に
示す。

第1表

比較例	原料分取 ¹⁾	帯電性 ²⁾ (電荷分布)	デバライフ ³⁾	発色性 ⁴⁾ 定着性
1A	△	△	約5,000枚	△
1B	X	X~△	約1,000枚	△~○
1C	△	△	約4,000枚	X~△
1D	△	△	約4,000枚	△~○
1E	△	X~△	約1,000枚	○
2	△	△	約3,000枚	△~○
3	△	△	約3,000枚	X~△
実施例1	○	○	10,000枚以上	○

1) TEM観察結果

2) 初期電荷分布(逆極性)及び、フローオフ帯

特開昭62-280755(9)

電量依存性

- 3) コートしたフェライトキャリア(実施例1参照)と相合わせ、FX-2300[®]でランニング・テスト(通常環境)
- 4) ヒートロール温度185℃に設定し、コート紙ならびにOHP用紙上に積定し、定着性(しごき試験)、透明性(OHP)、グロスをテスト

実施例8

ポリエステル① 75部
顔料(シアニン ブルー 4938) 25部
上記組成よりなる混合物を、混練機により、150℃で加熱し、溶解させた後、冷却しながら、混合した。その後、2本ロールを通し、ペレット状に成形した。

次いで、下記の組成、すなわち、

ポリエステル② 80部
上記ペレット 20部
よりなる混合物を、混練機で、よく混合した後、

顔料(スミカプリント シアニン ブルー GN-0) 25部

上記組成物を、メルトフラッシング処理し、ペレットとした。このペレットを用い、実施例8と同様にポリエステル②で希釈してシアントナーを得、テストを実施した所、現像剤中のトナーのプロ-オフ帯電量は、 $-16\mu\text{C/g}$ であり、電荷分布も狭く、良質なシアン色の鮮明な画像が得られた。又、10000枚の連続複写でも、画質の変化はほとんど見られなかった。また、更に、高温高湿下でも、同様の結果が得られた。

実施例10

ポリエステル① 90部
顔料(シアニン ブルー 4938) 10部
また希釈の比率を
ポリエステル② 75部
ペレット 25部
とすることを除き、実施例1と同様な操作を実施したところ、得られた現像剤中のトナーのプロ-オフ帯電量は、 $-19\mu\text{C/g}$ であり、実施例

カッターミルで粗粉碎し、更に、ジェット気流を用いた微粉碎機を用いて粉碎した。

得られた粉碎物を風力分級機を用い分級し、平均粒径 $d_{50}=12\mu\text{m}$ の微粉体を得た。更にシリカ微粉末(アエロジル R-972)を微粉体に対して0.8重量%混合して、シアントナーを得た。

実施例1におけると同様のキャリア100部に対し、上記トナー3部を混合し、現像剤を得た。

この現像剤中のトナーのプロ-オフ帯電量を測定したところ、 $-17\mu\text{C/g}$ であった。また、電荷分布も狭く、高温高湿から低温低湿までの条件下で、電荷分布の変動も小さかった。この現像剤を用いFX-2300[®]複写機改造機で画像形成したところ、透明性、発色性に優れた良質なシアン色の鮮明画像が得られた。更に、10000枚の連続複写でも、画質の変化はほとんど見られなかった。

実施例9

ポリエステル② 75部

1におけると同様に良質な鮮明画像が得られた。また、10000枚の連続複写でも、画質の変化は見られなかった。また、更に、高温高湿下でも、同様の結果が得られた。

実施例11

実施例9のトナーに、パーフロロシラン処理シリカ微粉末を1.0重量部添加し、トナーとした。このトナーを用い、変性シリコン系樹脂を帯電ブレードとする一成分現像機を装荷した。FX-2300[®]複写機改造機で画像形成したところ、実施例9におけると同様に良質なシアン色画像が得られた。また、10000枚の連続複写でも、画質の変化はほとんど見られなかった。更に、高温高湿下でも、同様の結果が得られた。

実施例12

実施例9において、希釈に用いるポリエステルを、ポリエステル①に代えてシアントナーを製造し、テストを実施したところ、現像剤中のトナーのプロ-オフ帯電量は、 $-18\mu\text{C/g}$ であり、良質な鮮明画像が得られた。また、10000枚

特開昭62-280755 (10)

の連続複写でも、画質の変化は見られなかった。また、更に、高温高湿下でも、同様の結果が得られた。

実施例 13

実施例 3 において、希釈に用いるポリエステルを、ポリエステル③ 30 部、ポリエステル② 70 部からなる混合ポリエステルに代えてシアントナーを製造し、テストを実施したところ、現像剤中のトナーのフローオフ帯電量は、 $-17 \mu\text{C}/\text{g}$ であり、やはり、良質な鮮明画像が得られた。また、10000 枚の連続複写でも、画質の変化は見られなかった。また、更に、高温高湿下でも、同様の結果が得られた。

実施例 14

実施例 8 において、希釈に用いるポリエステルを、ポリエステル⑤に代え、処理された顔料を実施例 8 と同様に、ポリエステル②で希釈し、トナーを製造した。このトナーについて実施例 1 における同様にテストを実施したところ、現像剤中のトナーのフローオフ帯電量は、 $-17 \mu\text{C}/\text{g}$

であり、同様な鮮明画像が得られた。また、10000 枚の連続複写でも、画質の変化は見られなかった。また、更に、高温高湿下でも、同様の結果が得られた。

比較例 4 A ~ 4 E

比較例 4 A

ポリエステル① 95 部
顔料 (シアニン ブルー 4938) 5 部

比較例 4 B

ポリエステル② 95 部
顔料 (シアニン ブルー 4938) 5 部

比較例 4 C

ポリエステル③ 95 部
顔料 (シアニン ブルー 4938) 5 部

比較例 4 D

ポリエステル④ 95 部
顔料 (シアニン ブルー 4938) 5 部

比較例 4 E

ポリエステル⑤ 95 部
顔料 (シアニン ブルー 4938) 5 部

上記組成の混合物を、混練機で同時に混合して、シアントナーを得た。

比較例 5

ポリエステル① 15 部
ポリエステル② 80 部
顔料 (シアニン ブルー 4938) 5 部

上記組成の混合物を、混練機で同時に混合して、シアントナーを得た。

比較例 6

実施例 8 において、ポリエステル①の代わりにポリエステル②を、又ポリエステル②の代わりにポリエステル①を用いる事を除き、実施例 8 と同様に処理してトナーを得た。

実施例 8 のトナー、上記、比較例 4 ~ 6 のトナーとについて、テストを行った結果を、第 2 表に示す。

表 2

比較例	顔料分散 ¹⁾	帯電性 ²⁾ (帯電分布)	デベライフ ³⁾	発色性 ⁴⁾ 定着性
4A	△	△	約 8,000 枚	△
4B	△	X~△	約 1,000 枚	△
4C	△	△	約 6,000 枚	X~△
4D	△	△	約 5,000 枚	△~○
4E	△	X~△	約 1,000 枚	○
5	△	△	約 4,000 枚	△~○
6	△	△	約 3,000 枚	△
実施例 8	○	○	10,000 枚以上	○

1) TEM 観察結果

2) 初期電荷分布 (逆極性) 及び、フローオフ帯電量の環境依存性

3) コートしたフェライトキャリア (実施例 1 参照) と組合わせ、FX-2300[®] でランニング・テスト (通常環境)

4) ヒートロール温度 185℃ に設定し、コート紙ならびに OHP 用紙上に設定し、定着性 (しごき試験)、透明性 (OHP)、グロスをテスト

特開昭62-280755 (11)

実施例 15

ポリエステル① 75部
顔料(ジスアゾ イエロー L36-G) 25部
上記組成よりなる混合物を、混練機により、
150℃で加熱し、溶融させた後、冷却しながら、
混合した。その後、2本ロールを通し、ペレット
状に成形した。

次いで、下記の組成、すなわち、

ポリエステル② 80部
上記ペレット 20部

よりなる混合物を、混練機で、よく混合した後、
カッターミルで粗粉碎し、更に、ジェット気流を
用いた微粉碎機を用いて粉碎した。得られた粉
砕物を風力分級機を用いて分級し、平均粒径 $\phi 50 =$
 $12 \mu m$ の微粉体を得た。更にシリカ微粉末(ア
エロフル R-972)を微粉体に対して0.8
重量%混合して、イエロートナーを得た。

実施例1におけると同様のキャリア100部
に対し、上記トナー3部を混合し、現像剤を得た。

この現像剤中のトナーのプローフ帯電量を測

定したところ、 $-20 \mu c/q$ であった。また、
電荷分布も狭く、高温高湿から低温低湿までの条
件下で、電荷分布の変動も小さかった。この現像
剤を用いFX-2300[®]複写機改造機で画像形
成したところ、透明性、発色性に優れた良質なイ
エロー色の鮮明画像が得られた。更に10000
枚の連続複写でも、画質の変化はほとんど見られ
なかった。

実施例 16

ポリエステル③ 75部
顔料(スミカプリント イエロー 25部
ST-0)

上記組成物を、メントフラッシング処理し、ペレ
ットとした。このペレットを用い、実施例15と
同様にポリエステル②で希釈しイエロートナーを
得、テストを実施した所、現像剤中のトナーのプ
ローフ帯電量は、 $-20 \mu c/q$ であり、電荷
分布も狭く、良質なイエロー色の鮮明な画像が得
られた。又、10000枚の連続複写でも、画質
の変化はほとんど見られなかった。また、更に、

高温高湿下でも、同様の結果が得られた。

実施例 17

ポリエステル④ 90部
顔料(ジスアゾ イエロー L36-G) 10部
また希釈の比率を
ポリエステル⑤ 75部
ペレット 25部

とすることを除き、実施例15と同様な操作を実
施したところ、得られた現像剤中のトナーのプロ
ーフ帯電量は、 $-23 \mu c/q$ であり、実施例
15におけると同様に良質な鮮明画像が得られた。
また、10000枚の連続複写でも、画質の変化
は見られなかった。また、更に、高温高湿下でも、
同様の結果が得られた。

実施例 18

実施例16のトナーに、パーフロシラン処理
シリカ微粉末を1.0重量部添加し、トナーとし
た。このトナーを用い、変性シリコン系樹脂を帯
電ブレードとする一成分現像剤を模索した。FX
-2300[®]複写機改造機で画像形成したところ、

実施例16におけると同様に良質なイエロー色画
像が得られた。また、10000枚の連続複写で
も、画質の変化はほとんど見られなかった。更に、
高温高湿下でも、同様の結果が得られた。

実施例 12

実施例16において、希釈に用いるポリエステ
ルを、ポリエステル④に代えてイエロートナーを
製造し、テストを実施したところ、現像剤中のト
ナーのプローフ帯電量は、 $-18 \mu c/q$ であ
り、良質な鮮明画像が得られた。又、10000
枚の連続複写でも、画質の変化は見られなかった。
また、更に、高温高湿下でも、同様の結果が得ら
れた。

実施例 19

実施例16において、希釈に用いるポリエステ
ルを、ポリエステル④に代えてトナーを製造し、
テストを実施したところ、現像剤中のトナーのプ
ローフ帯電量は、 $-22 \mu c/q$ であり、良質
な鮮明画像が得られた。また、10000枚の連
続複写でも、画質の変化は見られなかった。また、

更に、高温高湿下でも、同様の結果が得られた。
実施例 20

実施例 17 において、希釈に用いるポリエステルを、ポリエステル③ 30 部、ポリエステル④ 70 部からなる混合ポリエステルに代えてイエロートナーを製造し、テストを実施したところ、現像剤中のトナーのフローオフ帯電量は、 $-21 \mu\text{C}/\text{g}$ であり、やはり、良質な鮮明画像が得られた。また、10000 枚の連続複写でも、画質の変化は見られなかった。また、更に、高温高湿下でも、同様の結果が得られた。

実施例 21

実施例 15 において、希釈に用いるポリエステルを、ポリエステル⑤ (Tg=62℃、数平均分子量=4,200、重量平均分子量=27,000、酸価=13)に代え、処理された顔料を実施例 1 と同様に、ポリエステル⑥で希釈し、トナーを製造した。このトナーについて実施例 1 におけると同様にテストを実施したところ、現像剤中のトナーのフローオフ帯電量は、 $-21 \mu\text{C}/\text{g}$ であり、同様な鮮明画像

イエロートナーを得た。

比較例 8

ポリエステル① 15 部
ポリエステル② 80 部
顔料 (ジスアゾ イエロー L3G-G) 5 部

上記組成の混合物を、混練機で同時に混合して、イエロートナーを得た。

比較例 9

実施例 15 において、ポリエステル①の代わりにポリエステル②を、又ポリエステル②の代わりにポリエステル①を用いることを除き、実施例 15 と同様に処理してトナーを得た。

実施例 15 のトナー、上記、比較例 7~9 のトナーとについて、テストを行った結果を、第 3 表に示す。

特開昭 62-280755 (12)

が得られた。また、10000 枚の連続複写でも、画質の変化は見られなかった。また、更に、高温高湿下でも、同様の結果が得られた。

比較例 7A~7E

比較例 7A

ポリエステル① 95 部
顔料 (ジスアゾ イエロー L3G-G) 5 部

比較例 7B

ポリエステル② 95 部
顔料 (ジスアゾ イエロー L3G-G) 5 部

比較例 7C

ポリエステル③ 95 部
顔料 (ジスアゾ イエロー L3G-G) 5 部

比較例 7D

ポリエステル④ 95 部
顔料 (ジスアゾ イエロー L3G-G) 5 部

比較例 7E

ポリエステル⑤ 95 部
顔料 (ジスアゾ イエロー L3G-G) 5 部

上記組成の混合物を、混練機で同時に混合して、

第 3 表

比較例	顔料分散 ¹⁾	帯電性 ²⁾ (荷電分布)	デベライフ ³⁾	帯電性 ⁴⁾ 安定性
7A	△	△	約 5,000 枚	△
7B	X	△	約 1,000 枚	△~○
7C	△	△	約 6,000 枚	X~△
7D	△	△	約 4,000 枚	△~○
7E	△	X~△	約 1,000 枚	○
8	△	△	約 4,000 枚	△~○
9	△	△	約 3,000 枚	X~△
実施例 15	○	○	10,000 枚以上	○

1) TEM 観察結果

2) 初明帯電分布 (逆転性) 及び、フローオフ帯電量の環境依存性

3) コートしたフェライトキャリア (実施例 1 参照) とみ合わせ、FX-2300[®] でランニング・テスト (通常環境)

4) ヒートロール温度 185℃ に設定し、コート紙ならびに OHP 用紙上に設定し、定着性 (しごき試験)、透明性 (OHP)、グロス进行测试

特開昭62-280755(13)

発明の効果

本発明のカラートナーは、前記のように、顔料をより高い分子量を有するポリエステル樹脂で被覆した後、より低い分子量を有するポリエステル樹脂中に分散してなるから、顔料が低い分子量のポリエステル樹脂中に移行しにくく、顔料の分散性が良好である。また、顔料の製造工程で混入する不純物、あるいは顔料特性を制御するために添加されるロジン類、界面活性剤等の処理剤などが、トナーの低分子量ポリエステル樹脂中にマイグレーションする確率が低下し、トナーの帯電性に障害を与えることが少なくなる。

さらに、顔料が高分子量ポリエステル樹脂で被覆されているため、トナーの力学強度が向上し、カラートナーがローメルト、高発色性であるにもかかわらずトナーの劣化が防止されるという利点もある。

さらにまた、顔料がトナー粒子表面に露出しにくいためトナーの帯電性に与える顔料の帯電性その他の性質に基づく影響が低下し、トナーの電

荷分布がシャープになる。しかも、また、顔料がトナー中から脱落しにくくなるから長期間の繰り返し現像操作が可能になる。

また、顔料として、C. I. ピグメント レッド 57:1、C. I. ピグメント ブルー 15:3、又は、C. I. ピグメント イエロー 12に属する顔料を用いた場合には、画像再現時の単一色としての発色性、及び他のカラートナーとの混色性にも優れており、耐候性、安全性の点でも満足すべきものとなる。

これらの顔料は、それを負帯電性トナーあるいは正帯電性トナーに用いると、トナーの帯電制御が難しいという問題もあったが、本発明によればこのような欠点も改善されるという効果も生じる。

特許出願人 富士ゼロックス株式会社
代理人 弁理士 渡部 剛

第1頁の続き

⑦発明者 小 木 健 嗣 南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社竹松事業所内
⑧発明者 曾 山 秀 彦 南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社竹松事業所内

平成 3. 6. 25 発行

手続補正書 (自発)

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

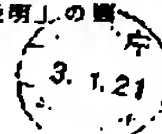
平成 3. 6. 25 発行

昭和 61 年特許願第 123254 号(特開昭
62-280755 号, 昭和 62 年 12 月 5 日
発行 公開特許公報 62-2808 号掲載)につ
いては特許法第17条の2の規定による補正があっ
たので下記のとおり掲載する。 6 (1)

平成 3 年 1 月 21 日

特許庁長官 篠 松 敏 郎

1. 事件の表示
昭和 61 年 特許願 第 123254 号
2. 発明の名称
カラートナー
3. 補正をする者
事件との関係 特許出願人
住 所 東京都港区赤坂 3 丁目 3 番 5 号
名 称 (649) 富士ゼロックス株式会社
代表者 小林 陽太郎
4. 代 理 人
住 所 〒101
東京都千代田区神田錦町 1 丁目 8 番 5 号
昭和ビル 2 階 電話 (3294) 1120
氏 名 弁護士 (1240) 渡 部 剛
5. 補正の対象
明細書の「発明の詳細な説明」の箇



に補正する。

以上

Int. Cl. 1	識別 記号	庁内整理番号
G03G 9/087 9/09		7144-2H G03G 9/08 -331 G03G 9/08 -361

6. 補正の内容

- 1) 明細書第 6 頁第 11 行目の「ことにある、」
を「ことにある。」に補正する。
- 2) 同第 9 頁第 13 行乃至第 14 行の「(三陽色
素)」を「山陽色素」に補正する。
- 3) 同第 10 頁第 9 行目の「(三陽色素)」を
「山陽色素」に補正する。
- 4) 同第 11 頁第 10 行目の「(三陽色素)」を
「山陽色素」に補正する。
- 5) 同第 16 頁第 9 行目の「但し。」を「但し、」
に補正する。
- 6) 同第 25 頁第 17 行目の「希釈して」を「希
釈して」に補正する。
- 7) 同第 37 頁第 14 行の「トナー、上記、比較
例 4~6」を「トナーと、上記比較例 4~6」
に補正する。
- 8) 同第 39 頁第 3 行目の「(130-6)」を「(130-6)」
に補正する。
- 9) 同第 40 頁第 13 行目の「メントフラッシン
グ処理し、」を「メルトフラッシング処理し、」

(139) -/-